

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002659

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-085588
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14, 2, 2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 3月23日
Date of Application:

出願番号 特願2004-085588
Application Number:

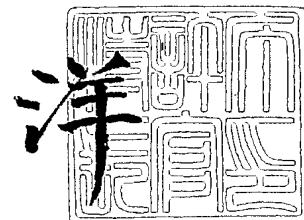
[ST. 10/C] : [JP2004-085588]

出願人 独立行政法人物質・材料研究機構
Applicant(s):

2005年 3月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-MS-275
【提出日】 平成16年 3月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B82B 1/00
B82B 3/00
C01B 31/02

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2番 1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 宮澤 薫一

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2番 1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 須賀 唯知

【特許出願人】
【識別番号】 301023238
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

フラー・レン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶。

【請求項 2】

フラー・レン分子がC₆₀、C₇₀以上の高次フラー・レン、金属内包フラー・レン又はフラー・レン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の針状結晶。

【請求項 3】

加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする請求項1又は2記載の針状結晶。

【請求項 4】

閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の針状結晶。

【請求項 5】

(1) フラー・レンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラー・レンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成する工程、及び(3) 前記液一液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液一液界面析出法によるフラー・レン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法。

【請求項 6】

C₆₀の白金誘導体を添加したC₆₀の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液一液界面析出法によってC₆₀の針状結晶、中空構造部を持つC₆₀針状結晶、白金もしくはC₆₀白金誘導体を含むC₆₀の針状結晶、又は白金もしくはC₆₀白金誘導体を含む中空構造部を持つC₆₀の針状結晶を製造する方法。

【請求項 7】

C₆₀の白金誘導体((η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂)を添加したC₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液一液界面析出法によって、C₆₀の針状結晶、中空構造部を持つC₆₀針状結晶、白金もしくは白金誘導体を含むC₆₀の針状結晶、又は白金もしくはC₆₀白金誘導体を含む中空構造部を持つC₆₀の針状結晶を製造する方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラーレン系炭素材料、特にフラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶（フラーレンシェルカプセル）及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フラーレン細線（フラーレンナノウイスカー、フラーレンナノファイバー）は、内外の研究所、民間企業、大学で最近注目を集めており、開発競争が激化しつつある

本発明者らは、先に、液一液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発した（特許文献1、2、非特許文献1）。

【0003】

この方法は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、（1）フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、（2）前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成する工程、及び（3）前記液一液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む炭素細線の製造方法である。また、本発明者らは、フラーレン細線の成長中に可視光を照射することによって、著しく成長が促進されることを明らかにして来た（非特許文献2）。

【0004】

さらに、本発明者の宮澤は、C₆₀ナノチューブを熱処理することにより非晶質炭素壁を持つフラーレンシェルチューブを発見した（非特許文献3、特願2003-346117）。

【0005】

【特許文献1】特開2003-1600300号公報

【特許文献2】米国特許出願公開20020192143号明細書

【非特許文献1】K.Miyazawa, Y.Kuwasaki, A.Obayashi and M.Kuwabara, "C₆₀ nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method", J. Mater. Res., 17[1](2002)83-88,

【非特許文献2】M.Tachibana, K.Kobayashi, T.Uchida, K.Kojima, M.Tanimura and K.Miyazawa, "Photo-assisted growth and polymerization of C₆₀ nano whiskers", Chemical Physics Letters 374(2003) 279-285

【非特許文献3】宮澤薰一, 工業材料, 52[1](2004)24-25

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、新規な形状的特徴を持つフラーレンを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、C₆₀やC₆₀白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を提供する。本発明者らは、先に、液一液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発したが、本発明は、この方法を応用して、C₆₀フラーレン分子とC₆₀の白金誘導体で構成されるカプセル状針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を作製することを可能とするものである。

【0008】

このフラーレンシェルカプセルは、C₆₀などのフラーレン分子からなる中空構造を持つ針状結晶であることに、その特徴を有する。このフラーレンシェルカプセルは、フラーレンナノウイスカーの常温合成法として本発明者らが確立した液一液界面析出法によって初めて合成され、見出された物質である。フラーレン分子から成る中空な針状結晶は今までに報告されていない。フラーレンシェルカプセルは新しい形態のフラーレンであり、類例が無い。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水

素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ。

【0009】

すなわち、本発明は、(1) フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶である。

また、本発明は、(2) フラーレン分子がC₆₀、C₇₀以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする上記(1)の針状結晶である。

また、本発明は、(3) 加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする上記(1)又は(2)の針状結晶である。

また、本発明は、(4) 閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかの針状結晶である。

【0010】

また、本発明は、(5)(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成する工程、及び(3) 前記液一液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液一液界面析出法によるフラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、(6) C₆₀の白金誘導体を添加したC₆₀の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液一液界面析出法によってC₆₀の針状結晶、中空構造部を持つC₆₀針状結晶、白金もしくはC₆₀白金誘導体を含むC₆₀の針状結晶、又は白金もしくはC₆₀白金誘導体を含む中空構造部を持つC₆₀の針状結晶を製造する方法である。

【0012】

また、本発明は、(7) C₆₀の白金誘導体((η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂)を添加したC₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液一液界面析出法によって、C₆₀の針状結晶、中空構造部を持つC₆₀針状結晶、白金もしくは白金誘導体を含むC₆₀の針状結晶、又は白金もしくはC₆₀白金誘導体を含む中空構造部を持つC₆₀の針状結晶を製造する方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明の形状的特徴を持つカプセル状フラーレンは、これまでに無かった。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、吸着剤、各種ガス貯蔵剤、軽量樹脂複合材料としての広い用途を持つ。使用後は、分解させてフラーレン分子を回収することにより、リサイクルすることが可能となる。本技術を発展させることにより、管壁がフラーレン分子のみからなる、中空なフラーレンナノファイバー(=“真性フラーレンシェルチューブ”)を作製する可能性が開かれる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明者らが開発した前記の液一液界面析出法は下記のとおりである。

フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るためにあたり、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成する工程、及び(3) 前記液一液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む。

【0015】

フラーレンシェルカプセルは、前記液一液界面析出法における結晶成長速度を制御することによって生成することを可能にするものであり、常温常圧環境下、白金誘導体を添加した有機溶液(第2溶媒)を用いるのみという、簡便なプロセスで製造可能である。このプロセスは、通常の白色蛍光灯のもとで行なうことができるが、波長を選択した光のもとで行なっても良い。

【0016】

本発明の方法により閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つフラー・レン・シェル・カプセルを製造できる。例えば、フラー・レン誘導体、すなわち、C₆₀の白金誘導体((η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂)を数重量パーセント添加したC₆₀のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液-液界面を形成したガラスビンを、10℃～25℃(望ましくは20℃)で、1日～1ヶ月以上静置し、析出法によって、中空な構造を持つ針状結晶を得ることができる。(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂の添加量は、C₆₀に対して2-10mass%が望ましい。

【0017】

得られる針状結晶の直径は、10ナノメートルから100マイクロメートルオーダーの範囲にある大きさであり、10ナノメートルから数マイクロメートル以上の長さを持つ。また、長さに対する直径の比で定義されるアスペクト比は、1以上である。また、このようにして生じた針状結晶に電子線照射を施して、ナノメートルサイズの白金微粒子を析出させ、分散させることができるとある。この針状結晶は、600℃以上の真空熱処理や100k eV以上の高エネルギーの電子線照射などの二次的作用によって、非晶質構造とさせることができる。

【0018】

さらに、本発明は、フラー・レン分子からなる中空ファイバー(真性フラー・レン・シェルチュープ)を得る指針をも提供する。また、本方法は、上記フラー・レンのみならず、C₇₀以上の高次フラー・レン、金属内包フラー・レンやC₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]などのフラー・レン誘導体全般に適用することができる。

【実施例1】

【0019】

<作製方法>

C₆₀の白金誘導体である(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂のトルエン飽和溶液を用意した。(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂は、株式会社 サイエンスラボラトリーズから購入した。トルエンは特級試薬を用いた。上記トルエンの飽和溶液を、適當な大きさ(内容量5mL～20mLの大きさが望ましい)の透明ガラスビンに、半分の高さまで入れ、冷却板上において、約20℃以下に冷却した。上記のガラスビンに、約20℃以下に冷却したイソプロピルアルコール(IPA、純度は特級が望ましい)を、ピペットを用いて、静かに滴下するか、ビン壁を伝わらせるかして、注ぎ込み、フラー・レンのトルエン溶液とIPAの液-液界面を形成させた。ここまでの一連の作業は、通常の白色蛍光灯のもとで行なった。上記の液-液界面を形成したガラスビンを、20℃で、13日～55日間静置し、針状結晶を成長させた。

【0020】

<透過電子顕微鏡による観察>

図10には、(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系による液-液界面析出法で作製した(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂針状結晶のTEM像とそのHRTEM像及びFFT(高速フーリエ変換)図形を示す。HRTEM像から明らかのように、(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂分子のC₆₀ケージ同士の間隔は、0.98nmであって、C₆₀ナノウイスカーにおけるC₆₀分子の中心間距離と一致する。このことは、(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂針状結晶が成長できるためには、C₆₀分子が成長軸方向に稠密に配列することが必要であることを示しており、(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂が長纖維のファイバーとなるための重要な指針が得られている。

【実施例2】

【0021】

<作製方法>

(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂を添加したC₆₀飽和トルエン溶液を用意した。(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂は、株式会社 サイエンスラボラトリーズから購入した。C₆₀は、純度99.5%(MTR社製)、トルエンは特級試薬を用いた。(η²-C₆₀)Pt(PPh₃)₂の添加量は、C₆₀に対して6mass%とした。その他は実施例1の条件と同じ条件で針状結晶を成長させた。

【0022】

<透過電子顕微鏡による観察>

図1に、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 飽和トルエン溶液-IPAの系で生じたC₆₀の中空針状結晶（フーラレンシェルカプセル）の透過電子顕微鏡（TEM）写真の例を示す（JEM-4010, 400kVで観察）。図2に、フーラレンシェルカプセルのカプセル部分の拡大図を示す。中空部の存在は、モアレフリンジが観察されることにより明らかである。

【0023】

閉じたフーラレンシェルカプセルの他に、図3のTEM写真に示すように、穴が開いたフーラレンシェルカプセルも作製できる。穴あきフーラレンシェルカプセルは、官能基や触媒担持作業を容易にする。図4に、図2に示したフーラレンシェルカプセルのEDX分析結果を示す。白金が検出されるので、C₆₀の白金誘導体 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ が取り込まれていることが分かる。銅（Cu）のピークは、観察に用いたTEMのマイクログリッド支持体によるものである。

【0024】

図5に、図2の中心部分の高分解能TEM像（HRTEM）像を示す。C₆₀ケージが1.0nmの間隔で並んでいる様子が示されている。図4と図5から、図1と図2の物質は、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を含むC₆₀の中空針状結晶であることが明白である。図6に、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を添加した空洞の無いC₆₀針状結晶のTEM写真を示す。図7のTEM-EDX分析により、図6のC₆₀針状結晶が、白金誘導体を含むことが確認される。

【実施例3】

【0025】

実施例1で得られた針状結晶にエネルギー400keV、ビーム密度約200pAcm⁻²の電子線照射を行った。図8に、非晶質となった $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 添加C₆₀針状結晶のTEM写真を示す。図9には、図8の針状結晶に生じた白金ナノ粒子のHRTEM像と白金ナノ粒子の（111）面の格子像を示す。このような白金ナノ粒子が分散したC₆₀針状結晶は、燃料電池触媒として有用であることが期待される。

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明の方法によって得られるフーラレンシェルカプセルや真性フーラレンシェルチューブは、管壁がフーラレン分子からなるので、水酸基、マロン酸基、スルホン酸基などの官能基で内外を修飾することができるため、触媒、抗菌剤、活性酸素発生媒体など多様な機能を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】フーラレンシェルカプセルの図面代用TEM写真（400kV）。

【図2】C₆₀フーラレンシェルカプセルの図面代用TEM写真。

【図3】穴が開いたC₆₀フーラレンシェルカプセルの図面代用TEM写真。

【図4】C₆₀フーラレンシェルカプセル（図1）の透過電子顕微鏡EDX分析。

【図5】図2のフーラレンシェルカプセルに対する図面代用HRTEM像。

【図6】 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を添加したC₆₀針状結晶の図面代用TEM像。

【図7】C₆₀のPt誘導体 $((\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$)を含有するC₆₀針状結晶（図6）のTEM-EDX分析。

【図8】電子線照射によって非晶質となった $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 添加C₆₀針状結晶の図面代用TEM写真。

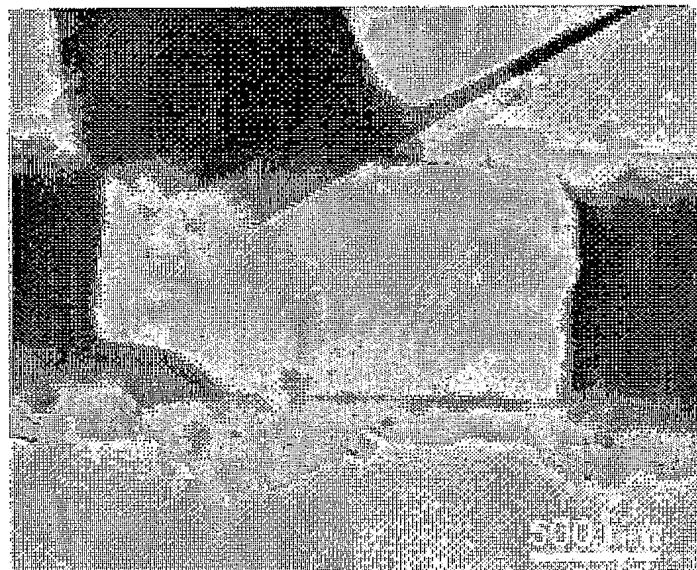
【図9】(a) $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 添加C₆₀針状結晶を電子線照射することにより生じた白金ナノ粒子（粒子直径=3.2±0.8nm）と(b)白金ナノ粒子の図面代用HRTEM写真。

【図10】 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系の液一液界面析出法を用いて作製した $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 針状結晶の図面代用TEM像(a)とその図面代用HRTEM像(b)。単位胞を長方形で示す。

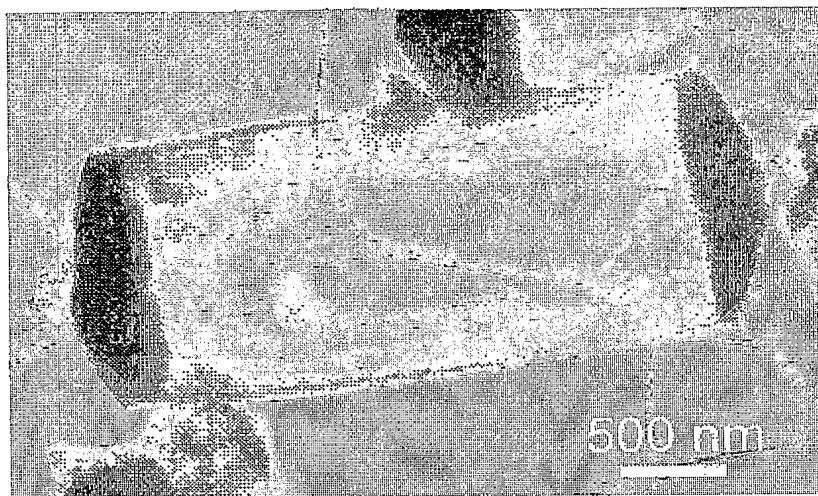
【書類名】図面
【図1】



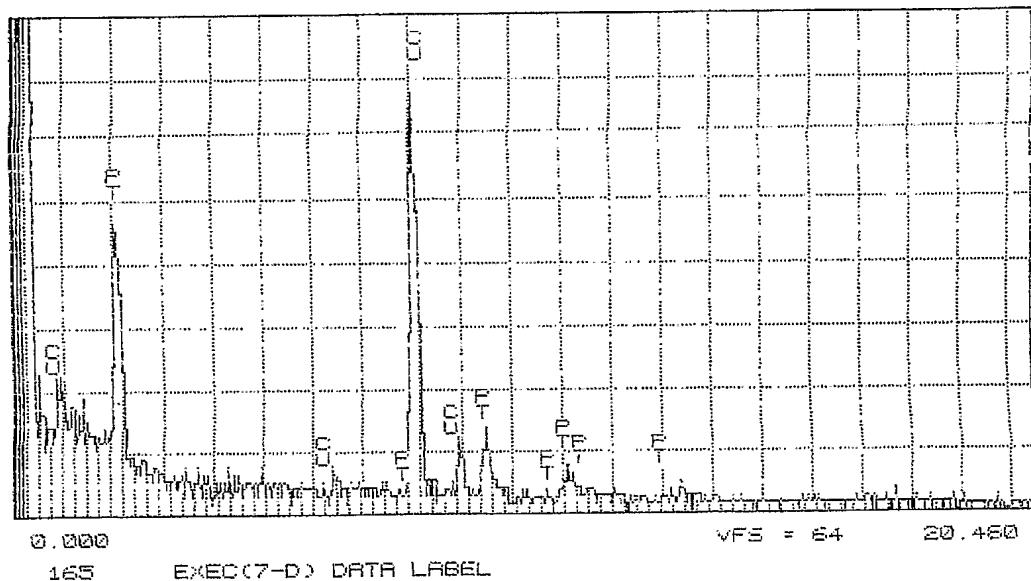
【図2】



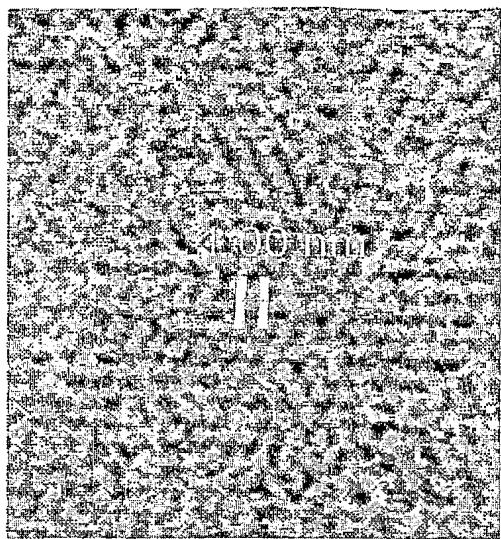
【図3】



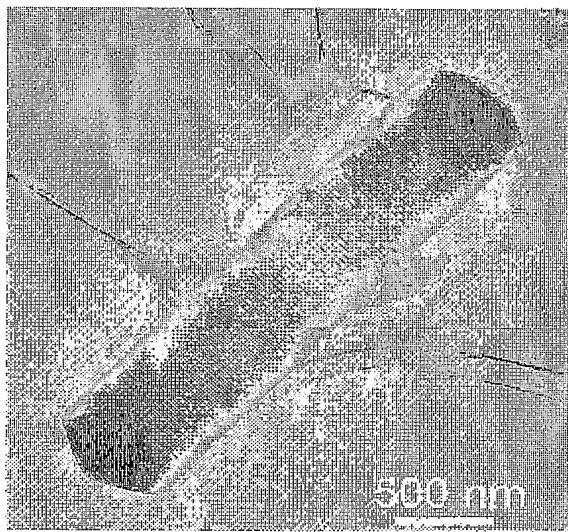
【図4】



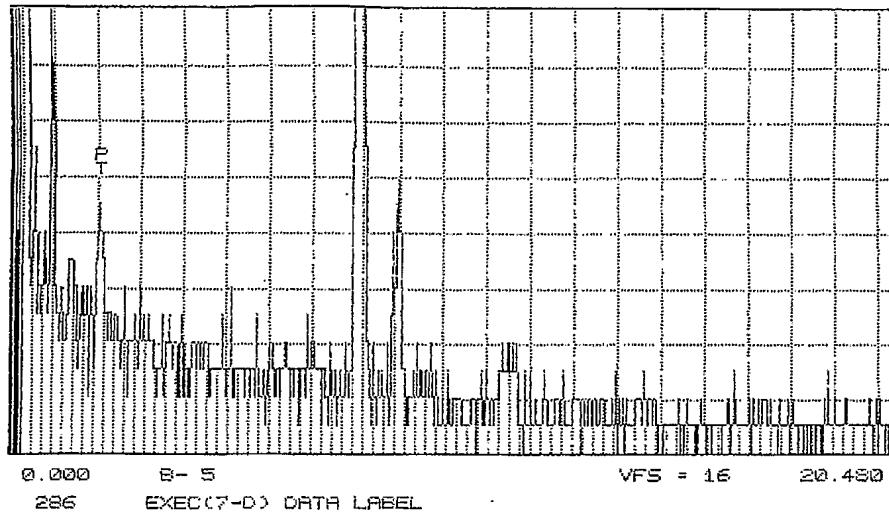
【図5】



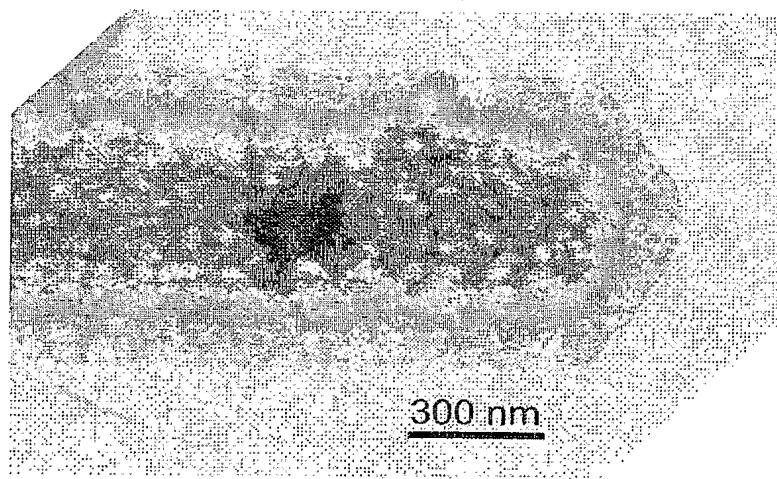
【図6】



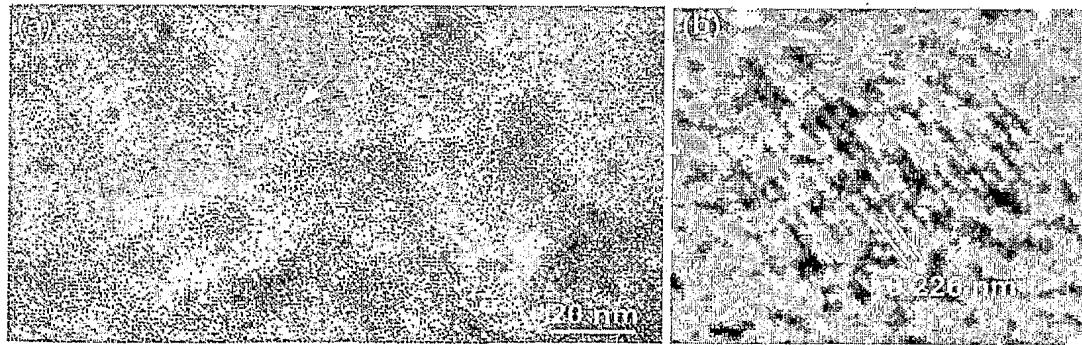
【図7】



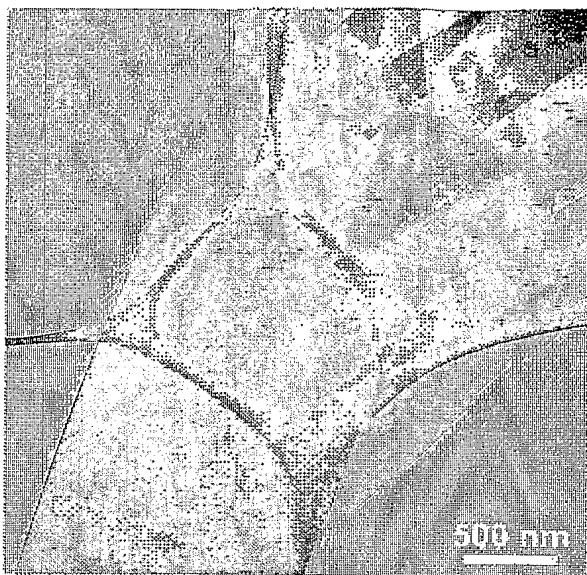
【図8】



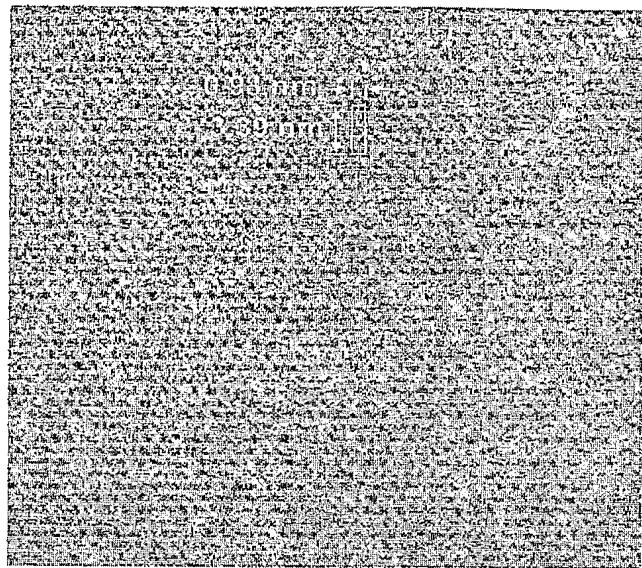
【図9】



【図10】



(a)



(b)

【書類名】要約書

【要約】

【課題】新規な形状的特徴を持つフラーレンを提供すること。

【構成】C₆₀やC₆₀白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶（フラーレンシェルカプセル）を提供する。（1）フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、（2）前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び（3）前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液-液界面析出法によって製造する。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ。

【選択図】 図1

特願 2004-085588

出願人履歴情報

識別番号 [301023238]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住所 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
氏名 独立行政法人物質・材料研究機構